

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORS PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

[MENU](#)[SEARCH](#)[INDEX](#)[DETAIL](#)

1/1

**JAPANESE PATENT OFFICE****PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number: **11106748**(43)Date of publication of application: **20.04.1999**

(51)Int.Cl.

C09K 11/61

C09K 11/55

(21)Application number: **09284513**

(71)Applicant:

FUJI PHOTO FILM CO LTD(22)Date of filing: **30.09.1997**

(72)Inventor:

**FUNAHASHI MASATO
ISODA YUJI****(54) PREPARATION OF TETRADECAHEDRAL TYPE RARE EARTH-ACTIVATED
ALKALINE EARTH METAL HALOGENATED FLUORIDE PHOSPHOR**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for preparing a tetradecahedral type accelerated phosphor having improved properties in stimulated emission, erasing properties, afterimage properties, fading properties, X-ray afterglow, etc.

SOLUTION: A process for preparing a tetradecahedral type rare earth- accelerated alkaline earth metal halogenated fluoride phosphor of the formula $Ba_{1-x}Ca_xFBr_{1-y}I_y:aEu, bM, eA$ (wherein M is Li, Na, K, Rb or Cs; A is an oxide such as Al_2O_3 and SiO_2 ; $0 < x = 0.03$, $0 < y = 0.03$, $0.0001 = a = 0.01$, $0 < b = 0.05$ and $0 < e = 0.05$) comprises (a) a step of preparing a barium bromine fluoride phosphor precursor, (b) a step of forming a barium iodine fluoride phosphor precursor, (c) a step of mixing said phosphor precursors with an oxide A for preventing calcining, optionally, a halide M, (d) a step of calcining, (e) a step of unfastening, classifying and decanting and (f) a step of solid-liquid separation and drying.

LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 0 6 7 4 8

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 4 月 2 0 日

(51) Int. Cl.
C09K 11/61
11/55

識別記号 庁内整理番号

F I
C09K 11/61
11/55

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 2 8 4 5 1 3

(22) 出願日 平成 9 年 (1 9 9 7) 9 月 3 0 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 2 0 1

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

(72) 発明者 舟橋 真人

神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地
富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 磯田 勇治

神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地
富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳川 泰男

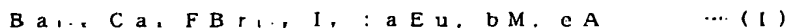
(54) 【発明の名称】 1 4 面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 輝尽発光、消去特性、残像特性、フェーディング特性、X線残光性などにおいて改良された特性を示す 1 4 面体型輝尽性蛍光体の製法を提供する。

【解決手段】 Ba, Ca, FBr, I, : aEu, bM, eA [MはLi, Na, K, Rb, Cs; AはAl, O, SiO₂などの酸化物; 0 < x ≤ 0.03, 0 < y ≤ 0.30, 0.0001 ≤ a ≤ 0.01, 0 < b ≤ 0.05, 0 < e ≤ 0.05] の 1 4 面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体を製造するための、a) 弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体の生成工程、b) 弗化沃化バリウム系蛍光体前駆体の生成工程、c) 該蛍光体前駆体と焼結を防止するための酸化物Aと、必要によりMのハロゲン化物との混合工程、d) 焼成工程、e) ほぐし、分級、デカント工程、そしてf) 固液分離、乾燥工程からなる方法。

【特許請求の範囲】



【ただし、MはLi、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表わし；AはAl、O、およびSiO₂からなる群より選ばれる酸化物を表わし；x、y、a、b及びcは、それぞれ、 $0 < x \leq 0.03$ 、 $0 < y \leq 0.30$ 、 $0.0001 \leq a \leq 0.01$ 、 $0 < b \leq 0.05$ 、そして $0 < c \leq 0.05$ の条件を満足する数値である。】で表わされる14面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体を製造するための下記の工程の組合せからなる方法：

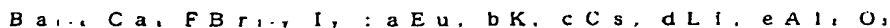
a) BaBr₂の水溶液にEuのハロゲン化物、Caのハロゲン化物および必要によりMX（Xは、ハロゲン、NO₂、NO；およびカルボン酸残基からなる群より選ばれる少なくとも一種である）を添加して、BaBr₂濃度が0.9～1.6モル/L、温度が20～100℃の溶液を調製し、次にこの溶液に無機弗化物を一定速度で添加して希土類付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体を得る工程；

b) BaI₂の水溶液にEuのハロゲン化物を添加してBaI₂濃度が2.9～4.2モル/L、温度が20～100℃の溶液を調製し、次にこの溶液に無機弗化物を一定速度で添加して希土類付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体を得る工程；

c) 工程a)で得られた希土類付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体、工程b)で得られた希土類付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体、焼結を防止するためのAからなる酸化物、および必要によりMのハロゲン化物、BaF₂、および/またはBaBr₂を混合する工程；

d) 工程c)で得られた混合物を、微量酸素含有空素ガス雰囲気中で、700～900℃の温度で、1～6時間焼成する工程；

e) 工程d)で得られた焼成物を、低級アルコール中またはBa⁺⁺を含む水溶液に分散させて焼成による焼結および凝集を緩和した後、湿式分級により一定粒度以上の粒子が除去されたスラリーを得、次いで該スラリーを一定時間静置した後上澄み液を取り除いて、過剰な酸化物Aが除去されたスラリーを得る工程；



... (II)

【ただし、x、y、a、b、c、dおよびeはそれぞれ、 $0 < x \leq 0.03$ 、 $0 < y \leq 0.30$ 、 $0.0001 \leq a \leq 0.01$ 、 $0 < b \leq 0.001$ 、 $0 \leq c \leq 0.001$ 、 $0 \leq d \leq 0.001$ 、そして $0 < e \leq 0.05$ の条件を満足する数値である。】で表わされる14面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体を製造するための下記の工程の組合せからなる方法：

a) BaBr₂の水溶液にEuBr₃、CaBr₂、及び必要によりMBr（MはK、Csおよび/またはLi）

【請求項1】 組成式(I)：

f) 工程e)で得られたスラリーに固液分離を行った後、乾燥し、次いで乾式分級を行う工程。

【請求項2】 工程a)において、無機弗化物が弗化アンモニウム溶液もしくはBaF₂のスラリーである請求項1に記載の14面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体の製造方法。

【請求項3】 工程b)において、無機弗化物が弗化水素溶液もしくはBaF₂のスラリーである請求項1もしくは2に記載の14面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体の製造方法。

【請求項4】 工程d)が、混合物を750～900℃の範囲の一定温度で2～6時間焼成炉で焼成し、その間に少なくとも1回炉内を真空排気したのち微量の酸素を含む空素ガス雰囲気置換する工程、炉内の温度を30分以上かけて750℃以下の温度に下げた後再度微量の酸素を含む空素ガス雰囲気置換する工程、および大気に触れない状態で350℃以下の温度まで冷却した後焼成物を大気中に取り出す工程からなる、請求項1乃至3のうちのいずれかの項に記載の14面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体の製造方法。

【請求項5】 工程d)において、焼成に用いられる蛍光体前駆体の全重量m(kg)と焼成に用いられる炉の内側容積l(L)との比率が $m/l \geq 0.05$ (kg/L)である請求項1乃至4のうちのいずれかの項に記載の14面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体の製造方法。

【請求項6】 工程e)において、Ba⁺⁺を含む水溶液は組成式(I)に実質的に従う蛍光体を水に溶解させて作製したものである請求項1乃至5のうちのいずれかの項に記載の14面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体の製造方法。

【請求項7】 工程f)において固液分離の方法が加圧濾過である請求項1乃至6のうちのいずれかの項に記載の14面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体の製造方法。

【請求項8】 組成式(II)：

を添加して、BaBr₂濃度が0.9～1.6モル/L、温度が20～100℃の溶液を調製し、次にこの溶液に無機弗化物を一定速度で添加して希土類付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体を得る工程；

b) BaI₂の水溶液にEuI₃を添加してBaI₂濃度が2.9～4.2モル/L、温度が20～100℃の溶液を調製し、次にこの溶液に無機弗化物を一定速度で添加して希土類付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体を得る工程；

c) 工程 a) で得られた希土類付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体、工程 b) で得られた希土類付活弗化沃化バリウム系蛍光体前駆体、焼結を防止するための Al、O、および必要により MBr (M は K、Cs および / または Li)、BaF、および / または BaBr、を混合する工程;

d) 工程 c) で得られた混合物を、微量酸素含有窒素ガス雰囲気中で、700~900℃の温度で、1~6時間焼成する工程;

e) 工程 d) で得られた焼成物を、低級アルコール中または Ba⁺⁺を含む水溶液に分散させて焼成による焼結および凝集を緩和した後、湿式分級により一定粒度以上の粒子が除去されたスラリーを得、次いで該スラリーを一定時間静置した後上澄み液を取り除いて、過剰な Al、O、が除去されたスラリーを得る工程;

f) 工程 e) で得られたスラリーに固液分離を行った後、乾燥し、次いで乾式分級を行う工程。

【請求項 9】 工程 a) において、無機弗化物が弗化アンモニウム溶液もしくは BaF、のスラリーである請求項 8 に記載の 14 面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体の製造方法。

【請求項 10】 工程 b) において、無機弗化物が弗化水素溶液もしくは BaF、のスラリーである請求項 8 もしくは 9 に記載の 14 面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体の製造方法。

【請求項 11】 工程 d) が、混合物を 750~900℃の範囲の一定温度で 2~6 時間焼成炉で焼成し、その間に少なくとも 1 回炉内を真空排気したのち微量の酸素を含む窒素ガス雰囲気中に置換する工程、炉内の温度を 30 分以上かけて 750℃以下の温度に下げた後再度微量の酸素を含む窒素ガス雰囲気中に置換する工程、および大気に触れない状態で 350℃以下の温度まで冷却した後焼成物を大気中に取り出す工程からなる、請求項 8 乃至 10 のうちのいずれかの項に記載の 14 面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体の製造方法。

【請求項 12】 工程 d) において、焼成に用いられる蛍光体前駆体の全重量 m (kg) と焼成に用いられる炉の内側容積 l (L) との比率が $m/l \geq 0.05$ (kg/L) である請求項 8 乃至 11 のうちのいずれかの項に記載の 14 面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体の製造方法。

【請求項 13】 工程 e) において、Ba⁺⁺を含む水溶液は組成式 (I) に実質的に従う蛍光体を水に溶解させて作製したものである請求項 8 乃至 12 のうちのいずれかの項に記載の 14 面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体の製造方法。

【請求項 14】 工程 f) において固液分離の方法が加圧濾過である請求項 8 乃至 13 のうちのいずれかの項に記載の 14 面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロ

ゲン化物系蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、14 面体型の希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系の輝尽性蛍光体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来の放射線写真法に代わる方法として、輝尽性蛍光体を用いる放射線像記録再生方法が知られている。この方法は、輝尽性蛍光体を含有する放射線像変換パネル（蓄積性蛍光体シート）を利用するもので、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、そののちに輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝尽蛍光）として放出させ、この蛍光を光電的に読み取って電気信号を得、次いで得られた電気信号に基づいて被写体あるいは被検体の放射線画像を可視像として再生するのである。読み取りを終えた該パネルは、残存する画像の消去が行なわれた後、次の撮影のために備えられる。すなわち、放射線像変換パネルは繰り返し使用することができる。

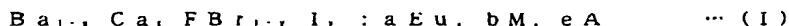
【0003】 上記の放射線像記録再生方法によれば、従来の放射線写真フィルムと増感紙との組合せを用いる放射線写真法による場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。さらに、従来の放射線写真法では一回の撮影ごとに放射線写真フィルムを消費するのに対して、この放射線像記録再生方法では放射線像変換パネルを繰り返し使用するので、資源保護、経済効率の面から有利である。

【0004】 輝尽性蛍光体は、放射線を照射した後、励起光を照射すると輝尽蛍光を示す蛍光体であるが、実用上では、波長が 400~900 nm の範囲にある励起光によって 300~500 nm の波長範囲の輝尽蛍光を示す蛍光体が一般的に利用される。従来より放射線像変換パネルに用いられてきた輝尽性蛍光体の例としては、希土類付活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体を挙げることができる。

【0005】 放射線像記録再生方法に用いられる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体とその表面に設けられた輝尽性蛍光体層とからなるものである。ただし、蛍光体層が自己支持性である場合には必ずしも支持体を必要としない。輝尽性蛍光体層は、通常は輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなる。ただし、輝尽性蛍光体層としては、蒸着法や焼結法によって形成される結合剤を含まない輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるものも知られている。また、輝尽性蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含まれて

いる輝尽性蛍光体層を持つ放射線像変換パネルも知られている。これらのいずれの蛍光体層でも、輝尽性蛍光体はX線などの放射線を吸収したのち励起光の照射を受けると輝尽発光を示す性質を有するものであるから、被写体を透過したあるいは被検体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層に吸収され、パネルには被写体あるいは被検体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、上記励起光を照射することにより輝尽発光光として放出させることができ、この輝尽発光光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

【0006】前記の希土類付活アルカリ土類金属ハロゲン化物系輝尽性蛍光体は、感度が優れ、また放射線像変換パネルとして使用した場合に鮮鋭度の高い放射線再生画像をもたらすため、実用上において優れた輝尽性蛍光体ということができる。しかしながら、放射線像記録再生方法の実用化が進むにつれて、更に高特性の輝尽性蛍



【ただし、MはLi、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を、AはAl、O、Si、O₂などの酸化物を表わし、x、y、a、b及びeはそれぞれ、 $0 < x \leq 0.03$ 、 $0 < y \leq 0.30$ 、 $0.0001 \leq a \leq 0.01$ 、 $0 < b \leq 0.05$ 、そして $0 < e \leq 0.05$ の条件を満たす数値である。】で表わされる14面体型希土類付活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体を製造するための下記の工程の組合せからなる方法：

a) BaBr₂の水溶液にEuのハロゲン化物、Caのハロゲン化物および必要によりMX (Xは、ハロゲン、NO₂、NO₃およびカルボン酸残基からなる群より選ばれる少なくとも一種である)を添加して、BaBr₂濃度が0.9~1.6モル/L、温度が20~100℃の溶液を調製し、次にこの溶液に無機弗化物を一定速度で添加して希土類付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体を得る工程；

b) BaI₂の水溶液にEuのハロゲン化物を添加してBaI₂濃度が2.9~4.2モル/L、温度が20~100℃の溶液を調製し、次にこの溶液に無機弗化物を一定速度で添加して希土類付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体を得る工程；

c) 工程a)で得られた希土類付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体、工程b)で得られた希土類付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体、焼結を防止するためのAからなる酸化物、および必要によりMのハロゲン化物、BaF₂および/またはBaBr₂を混合する工程；

d) 工程c)で得られた混合物を、微晶酸素含有空炭ガス雰囲気中で、700~900℃の温度で、1~6時間焼成する工程；

光体への要望が高まっている。

【0007】特開平7-233369号公報は、従来用いられている希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体が板状粒子からなっていることに注目して、その問題点を明らかにし、その解決として、特定の基本組成式を有し、14面体型形状にある希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体およびその製造法と、該輝尽性蛍光体を放射線像変換パネルに利用することを提案している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、放射線像記録再生方法に利用した場合に、輝尽発光、消去特性、残像特性、フェーディング特性、そしてX線残光性などの実用上の特性が更に優れている特定組成の14面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体を製造するための新規な方法を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、組成式 (I)：

e) 工程d)で得られた焼成物を、低級アルコール中またはBa¹⁺を含む水溶液に分散させて焼成による焼結および凝集を緩和した後、湿式分級により一定粒度以上の粒子が除去されたスラリーを得、次いで該スラリーを一定時間静置した後上澄み液を取り除いて、過剰な酸化物Aが除去されたスラリーを得る工程；

f) 工程e)で得られたスラリーに固液分離を行った後、乾燥し、次いで乾式分級を行う工程；

なお、本明細書中に記載した蛍光体組成における上記のx、y、a、b、eなどの係数は、得られた蛍光体を分析して求めた数値である。蛍光体製造時の焼成工程の前後で、組成の変化が生じるため、蛍光体製造時に用いた各原料の各成分の比と出来上がった蛍光体の各成分の比は若干異なる。

【0010】上記組成式 (I)において、得られる輝尽発光の量および消去・残像特性などを考慮すると、x、y、a、b及びeはそれぞれ、 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 、 $0.10 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.001 \leq a \leq 0.01$ 、 $5 \times 10^{-5} \leq b \leq 0.005$ 、及び $0.001 \leq e \leq 0.03$ の範囲にある数値であることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の14面体型希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体の製造方法を、以下に詳しく説明する。

【0012】a) まず、BaBr₂の水溶液にEuのハロゲン化物およびCaのハロゲン化物を添加する。更に、必要に応じてアルカリ金属Mの化合物 (ハロゲン化物、亜硝酸塩、硝酸塩、酢酸塩など)を添加する。なお、このアルカリ金属化合物は、必ずしもここで添加する必要はなく、工程c)における蛍光体前駆体結晶と酸

化物との混合時に添加してもよい。アルカリ金属Mとしては、好ましくはK、CsおよびLiである。このとき、所望により更に、少量の酸、アンモニア、アルコール、水溶性高分子ポリマー、不溶性の金属酸化物微粒子粉体などを添加してもよい。この溶液（反応母液）は20～100℃の温度に維持される。また、反応開始前のこの溶液中のBaBr₂濃度は、好ましくは0.9～1.6モル/Lであり、特に1.0モル/L程度である。次に、20～100℃、好ましくは40～80℃、特に60℃付近に維持されたこの溶液（反応母液）を攪拌しながら、無機弗化物（弗化アンモニウムの水溶液、弗化バリウムのスラリーなど）をポンプ付きのパイプなどを用いて一定の速度で注入する。この注入は、攪拌が特に激しく実施されている領域部分に行うのが好ましい。この無機弗化物の反応母液への注入によって、14面体型の希土類付活弗化バロウム系蛍光体前駆体結晶（以下、BFBr結晶という）が沈殿する。次いで、上記のBFBr結晶を濾過、遠心分離などによって溶媒から分離し、メタノールなどによって十分に洗浄し、乾燥する。

【0013】b) BaI₂の水溶液にEuのハロゲン化物を添加する。このとき、所望により更に少量の酸、アンモニア、アルコール、水溶性高分子ポリマー、不溶性の金属酸化物微粒子粉体などを添加してもよい。この溶液（反応母液）は20～100℃の温度に維持される。また、反応開始前のこの溶液中のBaI₂濃度は、好ましくは2.9～4.2モル/Lであり、特に3.8モル/L程度である。次に、20～100℃、好ましくは40～80℃、特に60℃付近に維持されたこの溶液（反応母液）を攪拌しながら、無機弗化物（弗化水素の水溶液、弗化バリウムのスラリーなど）をポンプ付きのパイプなどを用いて一定の速度で注入する。この注入は、攪拌が特に激しく実施されている領域部分に行うのが好ましい。この無機弗化物の反応母液への注入によって、14面体型の希土類付活弗化バロウム系蛍光体前駆体結晶（以下、BFI結晶という）が沈殿する。次いで、上記のBFI結晶を、濾過、遠心分離などによって溶媒から分離し、イソプロパノールなどによって十分に洗浄し、乾燥する。

【0014】c) 上記のBFBr結晶およびBFI結晶に、酸化物A（Al₂O₃、SiO₂など）の微粒子、並びに必要に応じてアルカリ金属Mのハロゲン化物、BaF₂および/またはBaBr₂を攪拌しながら充分に混合する。なお、この酸化物Aは、次の工程d)における焼成の際に蛍光体前駆体結晶の焼結による粒子形状の変化や粒子間融着による粒子サイズ分布の変化を防止する目的で添加される。この混合によって酸化物Aの微粒子は結晶表面に均一に付着する。酸化物Aは、好ましくはAl₂O₃であり、その添加量は蛍光体前駆体結晶の0.1～1.0重量%が適当である。

【0015】d) 上記の混合物を、石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉の炉芯に入れて焼成を行う。焼成温度は700～900℃の範囲が適当であり、特に750～900℃の範囲が好ましい。焼成雰囲気としては、微量の酸素ガスを含有する空素ガス雰囲気を利用される。焼成時間は、混合物の充填量、焼成温度および炉からの取出し温度などによっても異なるが、一般には1～6時間が適当であり、特に2～6時間が好ましい。

【0016】例えば、まず、混合物を電気炉で750～900℃の範囲の一定温度で2～6時間焼成する。その間に、少なくとも1回は炉内を真空排気した後微量の酸素ガスを含有する空素ガス雰囲気に置換する。次に、炉内の温度を30分以上かけて750℃以下の温度に下げた後、再度微量の酸素ガスを含有する空素ガス雰囲気に置換する。次いで、炉内を大気に触れないようにして350℃以下の温度まで冷却した後、焼成物を大気中に取り出す。

【0017】なお、上記蛍光体前駆体結晶の全重量m(kg)と電気炉の炉内容積l(L)との比率は、m/l≧0.05(kg/L)であるのが好ましい。

【0018】e) 上記の焼成物を、メタノールなどの低級アルコール中またはBa⁺⁺を含む水溶液に分散させた後、ロールミルなどを用いてほくし処理を施すことにより、焼成による焼結および凝集を緩和する。次に、この焼成物のスラリーに振動篩などを用いて湿式分級を施すことにより一定粒度以上の粗大粒子が除去されたスラリーを得る。次いで、このスラリーを一定時間（例えば、10時間）静置した後上澄み液を取り除くことによってデカントを施し、酸化物Aの過剰分が除去されたスラリーを得る。この工程において、Ba⁺⁺を含む水溶液は組成式(1)に実質的に従う蛍光体を水に溶解させて作製したものであることが好ましい。

【0019】f) 上記の焼成物スラリーに、減圧濾過もしくは加圧濾過などによって固液分離を行った後、メタノールなどで洗浄し、乾燥する。更に、この焼成物に振動篩などにより乾式分級を施す。

【0020】このようにして、目的の14面体型の希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系解溶性蛍光体が得られる。

【0021】

【実施例】

【実施例1】Ba_{0.999}Ca_{0.001}FBr_{0.999}I_{0.001}:0.004Eu, 0.0006K, 0.00002Cs, 0.01Al₂O₃の製造

a) BaBr₂水溶液(2.5モル/L)1200mLを4000mLの容積の反応器に入れ、これにEuBr₃水溶液(0.2モル/L)37.5mL、KBr30.9g、CaBr₂・2H₂O3.54g、および水1762.5mLを添加した。この反応器中の反応母液

(BaBr, 濃度: 1.00 モル/L) を 60℃ に保温し、直径 60 mm のスクリー型攪拌羽根を 500 rpm で回転させて、反応母液を攪拌した。NH₄F 水溶液 (5 モル/L) 300 mL を攪拌下に保温している上記の反応母液中にローラーポンプを用いて 5.0 mL/分の送液速度で注入し、沈殿物を生成させた。注入の完了後も保温と攪拌を 2 時間続けて沈殿物の熟成を行った。次に沈殿物を濾別し、メタノール 2 L で洗浄した。次いで、洗浄した沈殿物を取り出し、120℃ で 4 時間真空乾燥して、ユーロピウム付括弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体結晶 (BFBr 結晶) を約 350 g 得た。得られた結晶を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が 14 面体型の結晶であった。次に、この結晶を光回折型粒子サイズ分布測定器 (堀場製作所株式会社製: LA-500) で測定したところ、平均結晶サイズは 5.0 μm であることが確認された。

【0022】b) BaI₂ 水溶液 (4.0 モル/L) 2850 mL を 4000 mL の容積の反応器に入れ、これに EuI₃ 水溶液 (0.2 モル/L) 90 mL および水 60 mL を添加した。この反応器中の反応母液 (BaI₂: 濃度: 3.80 モル/L) を 60℃ に保温し、直径 60 mm のスクリー型攪拌羽根を 500 rpm で回転させて、反応母液を攪拌した。HF 水溶液 (5 モル/L) 720 mL を、攪拌下に保温している上記の反応母液中にローラーポンプを用いて 12 mL/分の送液速度で注入し、沈殿物を生成させた。注入の完了後も保温と攪拌とを 2 時間続けて沈殿物の熟成を行った。次に沈殿物を濾別し、イソプロパノール 2 L で洗浄した。次いで、洗浄した沈殿物を取り出し、120℃ で 4 時間真空乾燥して、ユーロピウム付括弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体結晶 (BFBr 結晶) を約 1000 g 得た。得られた結晶を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が 14 面体型の結晶であった。次に、この結晶を光回折型粒子サイズ分布測定器で測定したところ、平均結晶サイズは 6.5 μm であることが確認された。

【0023】c) 上記の BFBr 結晶を 165 g および BFBr 結晶を 35 g 取り、これに CsBr 0.10 g、そして焼成時の焼結を防止するためにアルミナ (Al₂O₃) の超微粒子粉体 1.0 g (0.5 重量%) を添加し、ダブルコンミキサーで十分に攪拌混合して、結晶表面にアルミナの超微粒子粉体を均一に付着させた。

【0024】d) 上記の混合物を石英ボートに充填し、チューブ炉を用い、窒素ガス雰囲気中、820℃ で 3 時間焼成した。焼成の途中で酸素ガスを 0.6% 導入して微量の酸素ガスを含有する窒素ガス雰囲気とした。次に、炉内の温度を 1 時間半かけて 700℃ まで降温した後、真空排気し微量の酸素ガスを含有する窒素ガス雰囲気に置換した。次いで、炉内を大気に触れないようにして 350℃ 以下まで冷却した後、焼成物を大気中に取り出した。

【0025】e) 上記の焼成物 1000 g をメタノール 1.5 L 中に分散させた後、ロールミル (回転速度: 50 rpm) を用いて 15 時間ほぐし処理を行った。次に、この焼成物のスラリーを振動篩 (ナイロンメッシュ: #508) にかけて湿式分級を行った。次いで、このスラリーを 10 時間静置した後上澄み液を取り除いて、過剰なアルミナが除去されたスラリーを得た。

【0026】f) 上記の焼成物スラリーを減圧濾過して固液分離を行った後、メタノールで洗浄し、150℃ で 10 時間真空乾燥した。次に、この焼成物を再度振動篩 (ナイロンメッシュ: #460) にかけて乾式分級を行った。このようにして、標記の組成式で表わされるユーロピウム付括弗化臭化バリウム系蛍光体粒子を得た。得られた蛍光体粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が原料結晶と同じく 14 面体の形状にあった。また、この結晶を光回折型粒子サイズ分布測定器で測定したところ、平均結晶サイズは 7.0 μm であった。

【0027】〔蛍光体の評価〕上記の蛍光体について、各種特性を下記の方法で評価した。

〔輝尽発光量〕蛍光体に 80 kVp、100 mR の X 線を照射した後、He-Ne レーザ光を 12.4 J/m² で照射し、その蛍光体から放射された輝尽発光の発光量 (PSL) を測定した。

【0028】〔消去特性 (消去値)〕蛍光体に 80 kVp、100 mR の X 線を照射した後、He-Ne レーザ光を 12.4 J/m² で照射し、その蛍光体から放射された輝尽発光の発光量 (PSL) を測定して初期値とした。次に、この蛍光体に白色蛍光灯を 40 万 lx・s の条件で照射して消去操作を行ったのち、He-Ne レーザ光を 12.4 J/m² で照射し、その蛍光体の輝尽発光量を測定して消去レベル値を得た。初期値に対する消去レベル値の比 (消去レベル値/初期値) を消去値とした。

【0029】〔残像特性 (残像値)〕上記の方法で消去レベル値を測定した後、蛍光体を 60℃ で 24 時間放置し、次いで He-Ne レーザ光を 12.4 J/m² で照射し、その蛍光体の輝尽発光量を測定して残像レベル値を得た。初期値に対する残像レベル値の比 (残像レベル値/初期値) を残像値とした。

【0030】〔フェーディング特性 (フェーディング値)〕上記の方法で蛍光体の輝尽発光量 (初期値) を測定したのち、32℃ で 1 時間放置し、次いで He-Ne レーザ光を 12.4 J/m² で照射し、その蛍光体の輝尽発光量を測定してフェーディングレベル値を得た。初期値に対するフェーディングレベル値の比 (フェーディングレベル値/初期値) x 100 をフェーディング値とした。

【0031】〔X線残光性 (X線残光値)〕蛍光体に 80 kVp、100 mR の X 線を照射したのち、そのまま

46秒間放置し、次いでその蛍光体から放射された残光の光量を測定して残光レベル値を得た。初期値に対する残光レベル値の比を常用対数で表わして(\log_{10} (残光レベル値/初期値))、X線残光値とした。

【0032】〔実験結果〕本発明の方法によって製造された14面体型ユーロビウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体は、輝尽発光量が大きく、消去値および残像値が低く、フェーディング値が高く、そしてX線残光値が低か

った。

【0033】

【発明の効果】本発明の方法に従って製造された14面体型の希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体は、輝尽発光、消去特性、残像特性、フェーディング特性、そしてX線残光性において優れた改良特性を示す。